

FINE HOLLOW ALUMINOSILICATE GLASS BALL AND ITS MANUFACTURING METHOD

Publication number: JP2002037645 (A)

Publication date: 2002-02-06

Inventor(s): YAMADA KENJI; KUSAKA MAKOTO; HIRANO HACHIRO; TANAKA MASAHARU

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: C04B14/24; B01J19/00; C03B19/08; C03C11/00; C04B14/02; B01J19/00; C03B19/00; C03C11/00; (IPC1-7): C04B14/24; C03C11/00; B01J19/00; C03B19/08

- European:

Application number: JP20010140053 20010510

Priority number(s): JP20010140053 20010510; JP20000148525 20000519

Abstract of JP 2002037645 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine hollow aluminosilicate glass ball which has a fine diameter and low spherical aberration and low density and high strength. **SOLUTION:** This is a fine hollow glass ball manufactured by heating of slurry droplet obtained by wet pulverization of blended raw materials of aluminosilicate glass. The glass ball has an average particle diameter of 1-20 μm , an average particle density 0.20-1.50 g/cm³, the degree of true ball $1 \leq (\text{length of long axis}/\text{length of short axis}) < 1.2$ and a strength of over 10% at 10% breaking by volume based on equation $16.7 \times E \times (t/2a)^n$ ($n=2.5$).

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37645

(P2002-37645A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 3 C 11/00		C 0 3 C 11/00	4 G 0 6 2
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	N 4 G 0 7 5
C 0 3 B 19/08		C 0 3 B 19/08	B
			E
// C 0 4 B 14/24		C 0 4 B 14/24	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-140053(P2001-140053)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成13年5月10日(2001.5.10)	(72) 発明者	山田 兼士 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-148525(P2000-148525)	(72) 発明者	日下 良 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(32) 優先日	平成12年5月19日(2000.5.19)	(72) 発明者	平野 八朗 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭 硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 微小中空アルミノシリケートガラス球状体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微小径で真球度が高く、低密度で高強度な微小中空アルミノシリケートガラス球状体の提供。

【解決手段】 アルミノシリケートガラス調合原料粉末を湿式粉碎したスラリの液滴を加熱して得られた、平均粒子径 $1\sim 20\mu\text{m}$ 、平均粒子密度 $0.20\sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 、真球度が $1\leq (\text{長軸方向長}/\text{短軸方向長}) < 1.2$ 、式 $16.7\times E\times (t/2a)^{2.5}$ による10容量%崩壊の強度が10%以上の微小中空ガラス球状体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】体積基準の平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒子密度が $0.20 \sim 1.50 \text{ g/cm}^3$ 、真球度が $1 \leq (\text{長軸方向長}/\text{短軸方向長}) < 1.2$ の範囲であり、組成が質量％で SiO_2 が $30 \sim 85\%$ 、 Al_2O_3 が $6 \sim 45\%$ 、アルカリ金属酸化物が $0 \sim 30\%$ 、アルカリ土類金属酸化物が $0 \sim 30\%$ 、 B_2O_3 が $0 \sim 1\%$ からなる微小中空ガラス球状体であり、かつ 10 容量％崩壊の強度が式 $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$ によって与えられる理論強度の 10% 以上であることを特徴とする微小中空アルミノシリケートガラス球状体。ただし、 E は微小ガラス中空体を構成するガラスのヤング率（単位： GPa ）、 t はガラス中空体の殻の厚さ（単位： mm ）、 a は微小中空ガラス球状体の中空部半径（単位： mm ）である。

【請求項2】平均粒子密度が $0.20 \sim 0.70 \text{ g/cm}^3$ である請求項1に記載の微小中空アルミノシリケートガラス球状体。

【請求項3】表面にシリカ膜が形成されてなる請求項1または2に記載の微小中空アルミノシリケートガラス球状体。

【請求項4】ガラス調合原料を、湿式粉碎して平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下の原料スラリを調製し、該スラリを調合原料の含有された液滴とし、該液滴を加熱することにより、ガラス化するとともに、体積基準の平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均粒子密度が $0.20 \sim 1.50 \text{ g/cm}^3$ 、真球度が $1 \leq (\text{長軸方向長}/\text{短軸方向長}) < 1.2$ の範囲であり、組成が質量％で SiO_2 が $30 \sim 85\%$ 、 Al_2O_3 が $6 \sim 45\%$ 、アルカリ金属酸化物が $0 \sim 30\%$ 、アルカリ土類金属酸化物が $0 \sim 30\%$ 、 B_2O_3 が $0 \sim 1\%$ からなる微小中空ガラス球状体であり、かつ 10 容量％崩壊の強度が式 $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$ によって与えられる理論強度の 10% 以上である微小中空アルミノシリケートガラス球状体の製造方法。ただし、 E は微小ガラス中空体を構成するガラスのヤング率（単位： GPa ）、 t はガラス中空体の殻の厚さ（単位： mm ）、 a は微小中空ガラス球状体の中空部半径（単位： mm ）である。

【請求項5】ガラス調合原料に、加熱することにより、水蒸気、炭酸ガス、硫酸酸化物または窒素酸化物ガスを発生する無機物を添加する請求項4に記載の微小中空アルミノシリケートガラス球状体の製造方法。

【請求項6】生成した微小中空ガラス球状体を水中に分散し、遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より大きな粒子を分離除去する請求項4または5に記載の微小中空アルミノシリケートガラス球状体の製造方法。

【請求項7】生成した微小中空ガラス球状体を、減圧脱気した後に水中に分散するか、水中に分散後に減圧脱気して、ついで遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より大きな粒子を分離除去する請求項6に記載の微小中空ア

ルミノシリケートガラス球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小中空アルミノシリケートガラス球状体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微小中空ガラス球状体は、一般にガラスマイクロバルーン（中空体）と呼ばれ、他の充填材と比較して、比重が軽く、耐熱性、耐圧性、耐衝撃性を有し、充填材として使用したとき充填物の寸法安定性、成形性などの物性を改良できる。このため、自動車、携帯電子機器、家庭電化製品などの樹脂成形部品、パテ、シーリング材、船舶用浮力材、合成木材、強化セメント外壁材、軽量外壁板、人工大理石等の軽量化目的の多くの用途に用いられている。

【0003】また、遮音材、吸音材、断熱材、絶縁材、低誘電率化材等、種々の用途への展開も期待される材料である。特に微小化により拡大が期待される用途としては、断熱用途では断熱塗料、低誘電率化用途では電線被覆材や基板での使用が例示される。また、含水爆薬、紙粘土、ゴム、塗料などの用途にも使用できる。このように、微小中空ガラス球状体は広い用途をもっているが、それにともない、近年、より優れた微小中空ガラス球状体が強く要求されてきている。

【0004】微小中空ガラス球状体およびその製造方法としては、すでに種々の提案がなされている。たとえば、特開昭58-156551には、 SiO_2 、 H_3BO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Na_2SO_4 などの原料を 1000°C 以上の高温で熔融して硫黄分を多含するガラスを形成させ、ついで、そのガラスを乾式粉碎後、分級して得られたガラス微粉末を火炎中に分散、滞留させることにより、硫黄分を発泡剤成分として発泡させ、ホウケイ酸塩系ガラス微小中空球状体を形成する方法が記載されている。また、特公平4-37017には、シリカゲルにガラス形成成分および発泡剤成分を担持させた微粉末を炉中で焼成して、微小中空ガラス球状体を得る方法が記載されている。

【0005】これらの方法では、乾燥したガラス微粉末を高温の熱風中に分散させることにより、ガラスが加熱されガラスの粘度が低減するとともに熱分解により発泡剤成分からガスが発生する。そのため表面張力によって粒子形状が球状化すると同時に粒子内の発生ガスによって中空化する。

【0006】しかし、このような従来の技術では、乾燥したガラス微粉末を高温の熱風中に分散させるため、ガラス粉末が小さくなるにしたがい凝集しやすく、また、ガラス溶融時にいくつかの粒子が融着するため、軽量化効果や断熱効果等を付与するに十分な中空度は得られるものの、微小径かつ粒度の揃った微小中空ガラス球状体を得ることは困難であった。

【0007】また、特公平4-50264には、アルミノシリケートガラスでの微小中空ガラス球状体を製造する方法として、粒子径を $20\mu\text{m}$ 以下とした火山ガラス質堆積物を塩酸溶液中または硫酸溶液中で8時間以上加温保持して粒子の表面層の組成と粒子内部の組成とを異ならせた後、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で1秒～1分間熱処理し、その後、水中における浮沈分離または空気分級する方法が記載されている。しかし、この方法では、ガラス組成としては低温域での発泡操作のため十分な真球度が得られず、また強度、特に後述するような10容量%崩壊の強度としては5%未満であるなど十分な強度を有するものは得られなかった。

【0008】また、特開平6-154586には、アルミノシリケートガラスが形成されるシラスのような火山ガラス質などの強熱減量の大きい微粒子原料を使用する方法が記載されている。この方法では、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の微小ガラス中空体を得られるが、原料を熱処理のみで中空化するものであり、粒子密度が低くかつ十分な強度をもつものを得ることはやはり困難であった。さらにシラス中空体に代表されるナトリウムを多く含有するアルミノシリケートの組成からはナトリウムが溶出しやすく、特に電子材料用としては制限があった。

【0009】さらに、これらはいずれも、粉碎した一次粒子を、一個粒子のままで中空体化するものであり、微細に粉碎したものを造粒して中空体とする概念はなく、加熱溶融時に外部表面近傍が溶融せずに維持され内部の発泡を破裂せずに維持するプロセスによって中空体化することが通説となっており、粉碎して微小化した場合は、その粒子を表面処理することとなっていた。

【0010】したがって、本質的に、微粉碎によって過剰に粉碎された微粒子はリサイクルされずに廃棄されたり、粉碎された粒子の形状によっては発泡の収率が低下したり、発泡後の粒子が破孔しやすかったり、表面処理工程が必要となったり、発泡前の原料の粉碎後に分級する工程が必要となるなどの課題もあった。

【0011】これらに対して、特開平9-124327には、発泡剤含有のガラス調合原料を湿式粉碎したガラス調合原料のスラリーを液滴とし、これを加熱することによりガラス化し微小ガラス中空体を得る方法が記載されている。この方法により得られる微小ガラス中空体は、樹脂や塗料の充填剤などにおいては、樹脂の成形体の表面や塗装面が平滑になるので有用であるが、崩壊強度や耐熱性などの点においては使用条件によっては十分なものではなかった。

【0012】また、使用されているガラス原料としてもホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、リン酸亜鉛ガラス組成をもたらしものであり、耐熱性の高いガラス中空体や電子材料用として好適なガラス中空体を得ることはできなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術においての生産工程と製品品質の課題を解消し、粒子が微小径、高真球度、低密度、かつ高強度であり、従来のホウケイ酸ガラス系などの微小中空ガラス球状体と比べて耐熱性も高い中空ガラス球状体を、天然または合成の安価な原料を使用して効率よく提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、体積基準の平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ 、平均粒子密度が $0.20\sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 、真球度が $1\leq$ （長軸方向長/短軸方向長） <1.2 の範囲であり、組成が質量%で SiO_2 が $30\sim 85\%$ 、 Al_2O_3 が $6\sim 45\%$ 、アルカリ金属酸化物が $0\sim 30\%$ 、アルカリ土類金属酸化物が $0\sim 30\%$ 、 B_2O_3 が $0\sim 1\%$ からなる微小中空ガラス球状体であり、かつ10容量%崩壊の強度が式 $16.7\times E\times (t/2a)^{2.5}$ によって与えられる理論強度の10%以上であることを特徴とする微小中空アルミノシリケートガラス球状体を提供する。

【0015】ただし、Eは微小ガラス中空体を構成するガラスのヤング率（単位：GPa）、tはガラス中空体の殻の厚さ（単位：mm）、aは微小中空ガラス球状体の中空部半径（単位：mm）である。

【0016】また、本発明は、ガラス調合原料を、湿式粉碎して平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の原料スラリーを調製し、該スラリーを調合原料の含有された液滴とし、該液滴を加熱することにより、ガラス化するとともに微小中空ガラス球状体とする上記の微小中空アルミノシリケートガラス球状体の製造方法を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の微小中空アルミノシリケートガラス球状体は、このように粒子としては微小径、低密度、高真球度、かつ高強度のものである。まず、粒子径は体積基準の平均粒子径として $1\sim 20\mu\text{m}$ である。好ましくは $3\sim 15\mu\text{m}$ である。体積基準の平均粒子径は、レーザー散乱式粒度測定装置（例えば、実施例で使用した日機装株式会社製マイクロトラックHRAモデル9320-X100など）で測定できる。

【0018】平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えた場合には、多層基板用の層間絶縁層材料やレジスト材料用フィラーとして使用した際には所定の層厚中に収まりきれなくなり、導通部の短絡等種々の不具合を招く可能性が高くなる。また $1\mu\text{m}$ 未満のものは、平均粒子密度が $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 未満にならず、期待される機能が発現されない。

【0019】つぎに、粒子密度は $0.20\sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ である。好ましくは $0.20\sim 0.70\text{g}/\text{cm}^3$ である。この粒子密度は、ヘリウムガス置換式の乾式自動密度計（例えば、実施例で使用した株式会社島津製作所製アキュピック1330など）で測定できる。粒

子密度が 0.20 g/cm^3 未満では、崩壊強度が弱く実用性がなく、 1.50 g/cm^3 を超えた場合は、十分な軽量化効果、断熱効果、低誘電率化効果、防音効果等を付与できない。

【0020】つぎに、形状であるが、本発明の中空体は、実質的に真球状で単一の発泡球より形成され、走査型電子顕微鏡（以下SEMと記す）写真の目視による観察では、表面性状は平滑であり、破孔した中空体はほとんど認められない。具体的な真球度としては、（長軸方向長／短軸方向長）のアスペクト比として表した場合、 $1 \leq (\text{長軸方向長} / \text{短軸方向長}) < 1.2$ の範囲である。（長軸方向長／短軸方向長） ≥ 1.2 では、所望の強度が発現されないとともにモールディングコンパウンド等の複合材料とした場合に寸法安定性が保たれなくなる。

【0021】また、本発明の微小ガラス球状体は、10容量％崩壊の強度が、式 $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$ によって与えられる理論強度に対して10％以上である。好ましくは15％以上である。ここで、10容量％崩壊の強度は、微小径中空ガラス球状体に静水圧を徐々に加えたときその10容量％が崩壊するのに必要な圧力を測定して求められる。すなわち、微小ガラス球状体をグリセリン中に分散し、耐圧試験装置（例えば、実施例で使用した株式会社マイクロテック・ニチオン製など）にて任意の異なる圧力を2点以上付与し、それぞれ圧力付と前後の比重差より崩壊された微小径中空ガラス球状体の容量％を計算し、算出された値より10容量％を崩壊するのに必要な付与圧力を外挿することで求められる。

【0022】ここで、ヤング率は共振法により測定され、単位はGPaである。また、ガラス中空体の殻の厚さと中空部半径は、レーザー散乱式粒度測定装置で測定された平均粒子径と、乾式自動密度計にて測定された平均粒子密度より計算した値で、単位はmmである。

【0023】10容量％崩壊の強度が10％未満であると、混練などの加工工程で過大な応力を生じる場合には破損しやすく、使用目的に対して十分な軽量効果や断熱効果および低誘電率化効果などを発揮できなくなる。

【0024】なお、本発明において実現された10容量％崩壊の強度が大きい微小ガラス中空体を得られた理由としては、従来の製法である、原料粉末を火炎中に分散、滞留させる方法と比較して、ガラス原料混合物を可燃性液体中で微粉碎し、該スラリーを液滴とし加熱することで、十分に高温で、かつ短い滞留時間で造粒、熔融、発泡されるためと推察される。

【0025】また、本発明の微小中空ガラス球状体は、そのガラス組成としてはアルミノシリケートガラスからなる。微小中空ガラス球状体の組成は質量％でSiO₂が30～85％、Al₂O₃が6～45％、アルカリ金属酸化物が0～30％、アルカリ土類金属酸化物が0～3

0％、B₂O₃が0～1％である。SiO₂は、30％未満であるとガラスの化学的耐久性が悪くなり、一方85％を超えるとガラスの粘性が高く発泡時に高い熱量が必要となり、それぞれ不適である。SiO₂が40～80％である場合はさらに好ましい。

【0026】Al₂O₃は、6％未満であるとガラスの化学的耐久性が悪くなり、一方45％を超えると溶融性が低下するので、それぞれ不適である。Al₂O₃が10～40％である場合はさらに好ましい。

【0027】アルカリ金属酸化物（Na₂O、K₂O、Li₂Oなど）は、30％を超えるとアルカリ溶出を起こし、電気絶縁性の低下の要因となる。なるべく少量であることがよい。アルカリ金属酸化物が2～25％である場合はさらに好ましい。

【0028】アルカリ土類金属酸化物（CaO、MgO、BaO、SrOなど）は、30％を超えるとガラスの失透を招く可能性がある。アルカリ金属酸化物と同様になるべく少量であることがよい。アルカリ土類金属酸化物が2～25％である場合はさらに好ましい。

【0029】B₂O₃は、1％を超えると、電子材料用フィラーとして使用した場合には電気絶縁性を低下させる可能性があり好ましくなく、また、化粧品用途においてもホウ素が溶出することは好ましくないとされている。B₂O₃が0～0.2％である場合はさらに好ましい。

【0030】SiO₂、Al₂O₃、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物およびB₂O₃以外の成分については、P₂O₅、Fe₂O₃、TiO₂など微小中空アルミノシリケートガラス球状体におけるガラス成分としては特に制限されないが、耐熱性や崩壊強度の維持などの観点から、なるべく少量にとどめておくのが好ましく、一般的には5.0％以下とするのがよい。

【0031】なお、原料としてウランおよびトリウムの含有量の低いものを選定することによりアルファ線の放射量の低い、電子材料として好適な微小中空ガラス球状体を得ることができる。

【0032】本発明の微小中空アルミノシリケートガラス球状体は、このように極めて優れた性質を有するものであるが、前記したように、通常そのガラス成分としては好ましくはアルカリ金属酸化物を含むものである。Na₂Oなどのアルカリ金属酸化物が多く含まれていると、用途によっては、特にナトリウムの溶出を極端にきらい電子材料部材用の充填剤としては、折角の優れた性能にもかかわらず用途が制限される。

【0033】本発明では、このような問題を解決するために、より好ましい微小中空アルミノシリケートガラス球状体の実施態様として、その表面にシリカ（SiO₂）膜を形成したものを提供する。表面にシリカ膜を形成したものは、表面からのナトリウムの溶出を防止でき、電子材料部材用としてより広範囲に使用できる。

【0034】表面にシリカ膜を形成するためには、種々

の方法が考えられるが、効果的かつ容易に形成できる方法として、パーヒドロポリシラザンなどのケイ素元素を含む有機物の使用があげられる。すなわち、このような化合物液を、ガラス球状体の表面に塗布、吹付けなどにより被覆した後、乾燥、焼成し、これをシリカに転換すればよい。シリカ膜は極く薄くても効果があり、ガラス球状体の表面の全面にまで必ずしも形成されていなくてもそれなりの効果が得られる。

【0035】このような本発明による微小中空アルミノシリケートガラス球状体は、従来の充填材に比較して、さらに改善された、軽量性、耐熱性、耐圧性、耐衝撃性を有し、寸法安定性、成形性などにおいても優れた物性改良効果があるため、軽量化用途としては、従来よりさらに厳しい性能の向上が望まれている自動車や携帯電子機器や家庭電化製品などのモールドディングコンパウンド等の樹脂成形部品やパテやシーリング材、船舶用浮力材、合成木材、強化セメント外壁材、軽量外壁板、人工大理石等に好適に用いられる。

【0036】また、従来とおりの遮音材、吸音材、断熱材、絶縁材、低誘電率化材等、種々の用途へも適用できる。特に微小化により一層拡大が期待される用途としては、断熱用途では断熱塗料、低誘電率用途では電線被覆材や基板での使用もできる。

【0037】なお、微小中空ガラス球状体を樹脂の充填材として使用する場合は樹脂としては、不飽和ポリエステル、エポキシ、塩化ビニル、SBRラテックス、アクリルエマルジョン、ポリウレタン、シリコン、フェノール、ポリプロピレン、ポリエステル、フッ素樹脂が例示される。

【0038】また、球状かつ中空粒子であることから皮膚に塗布した際に優れた伸び性などの質感、柔らかくかつ弾力性のある皮膚への好感性や美観性が得られることから、ファンデーションなどの化粧料配合フィラーとしても極めて好適に用いることができる。

【0039】つぎに、本発明の製造方法について説明する。本発明におけるガラス調合原料は、加熱によりガラス化されるものであり、強熱により減量する火山ガラス質堆積物またはゼオライトが好ましい。本発明は、これらの強熱減量を有する合成もしくは天然の原料またはこれらの混合物、さらに好ましくは加熱によりガスを発生する無機物を添加した混合物を、所定の組成を発現するように調合し、基本的には、これらの原料を、アルコール、灯油、軽油、重油等の可燃性液体中で湿式粉碎することにより平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下の原料粉を含有したスラリーを調製し、該スラリーを、噴霧するなどにより原料の含有された微細な液滴とし、次いでこの液滴を加熱することによりガラス化するとともに微小中空ガラス球状体とする。

【0040】本発明の製造方法を以下に詳しく説明する。原料として使用される火山ガラス質堆積物として

は、シラス、黒曜石、真珠岩、松脂岩などの天然の火山ガラスが好ましく使用できる。これらは九州および北海道に産し、なかでも鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラスは、得られる微小中空ガラス球状体の真密度を小さくすることに有効であるため好適に使用できる。

【0041】またゼオライトとしては、強熱減量を有するゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトL、ゼオライトP、ゼオライトAZM、フォーゼサイト型ゼオライト、天然ゼオライト等、合成品または天然品いずれも使用できる。

【0042】また、ベントナイト、アロフェン等の強熱減量を有する天然または合成の鉱物も使用できるが、中空体化の収率および製品の物性、安定した組成の安価な原料の入手からはシラス、黒曜石、真珠岩、松脂岩、ゼオライトが好ましい。これらの原料を使用して、微小中空ガラス球状体を製造する場合、さらに、加熱によりガス成分を発生する無機物を添加することが有効である。

【0043】添加する好ましい無機物としては、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 K_2SO_4 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のアルカリ金属の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩や、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_4 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩や、ケイ素の炭化物や窒化物、アルミニウムの炭化物や窒化物等の加熱により、炭酸ガス、硫酸酸化物、窒素酸化物などのガス成分を発生させるものが例示される。また、結合水等の水和物を有し、加熱により水蒸気を発生する物質も適用でき、求める中空体の必要品質に応じて選択される。

【0044】原料の湿式粉碎には、湿式粉碎に使用する液体として、可燃性液体が後ほど噴霧し加熱するに際して、好適である。なかでも、スラリーの液体と同じものを使用すると作業工程が簡略化されるので好ましい。可燃性液体としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類やエーテル類や灯油、軽油、重油等が例示される。この液体は、これらの混合物であってもよく、さらに他の液体、例えば水が含まれていてもよい。

【0045】またスラリーの分散および分散安定化のために、分散剤、分散安定剤を添加してもよい。分散剤としてはノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、高分子系界面活性剤等を使用できる。なかでも高分子アニオン系界面活性剤が好ましく、例えばアクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体であって酸価が $5\sim 100\text{mg KOH/g}$ 程度の大きな酸価を有するもの等の酸含有オリゴマー等が好ましい。このような高分子アニオン系界面活性剤はスラリーの分散および分散状態の安定化に寄与する外に、スラリーの粘度を

低く抑制できて好都合である。

【0046】湿式粉碎工程における液体中の調合原料粉末の濃度は、噴霧時に必要とされるスラリー中のガラス調合原料の濃度と同一になるように液体の量を調整しておくとして作業工程が簡略化されるので好ましい。使用する湿式粉碎機は、粉碎速度や到達粒径よりビーズミルに代表される媒体攪拌型ミルが好ましいが、ボールミル、臼、超音波解砕機、高圧流体スタティックミキサーなどの湿式粉碎機でもよい。粉碎機材質よりのコンタミネーションは、その組成と混入量によっては微小中空ガラス球状体の収率や強度が低下するため、接液部の材質としては、アルミナ、ジルコニア、アルミナとジルコニア複合セラミックスから選定することが望ましい。また、原料と類似の組成を有する材料であってもよい。

【0047】湿式粉碎後のガラス調合原料の平均粒子径（体積基準）は、 $2.0\mu\text{m}$ を超えると、特に複数の原料や、分級またはフローテーションにより除去されたりサイクル品が調合された場合に、均一な組成の微小中空ガラス球状体を得にくい。湿式粉碎後のガラス調合原料の平均粒子径は、 $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0048】湿式粉碎されたガラス調合原料中に粒子径の大きいものが含有される場合には、湿式状態で分級し所定の粒子径のものを選別して使用することもできる。平均粒子径で $0.01\mu\text{m}$ 以下に粉碎しても、スラリーの濃度と粘度とを調整すればその後の操作に支障ないが、粉碎のための設備や消費電力が過大となり、工業的に大量生産するには好ましくない。

【0049】こうして得られたガラス調合原料がスラリーとしての所定濃度になっていない場合は不足分の液体を添加してガラス調合原料が所定濃度になるように調整する。スラリー中の調合原料の濃度は、低すぎると生産性が低下し、高すぎるとスラリーの粘度が上昇して取り扱いが不便になるとともに、凝集が生じて粒径の大きい中空ガラス球状体になる。スラリー中のガラス調合原料の濃度は $5\sim 50$ 質量%、特に $10\sim 40$ 質量%の範囲が好ましい。

【0050】ついで、このスラリーを液滴にする。この液滴にはガラス調合原料が含有される。かかる液滴の生成方法としては、加圧噴霧により液滴化する方法、超音波により液滴化する方法、遠心力により液滴化する方法、静電気により液滴化する方法、が例示されるが、生産性の点で加圧噴霧により液滴化する方法が好ましい。加圧噴霧により液滴化する方法には下記の二方法が例示される。

【0051】液滴の第1の生成方法としては、二流体ノズルを使用しそのガス圧力が $0.1\sim 2\text{MPa}$ で液滴とする方法である。この際、ガス圧力が 0.1MPa 未満であると噴射ガスによる微細液滴化の作用が低下しすぎて、微小中空ガラス球状体の粒子径が大きくなりすぎ、

目的とする粒子径のものが得られにくくなる。一方、ガス圧力が 2MPa を超えると、燃焼が不安定となり失火しやすくなったり、加圧のための設備や動力が過大となったりするために、工業的に実施するには不都合となる。

【0052】かかるガスとしては、空気、窒素、酸素、二酸化炭素等がいずれも好適に使用されるが、燃焼温度の制御や表面の平滑性が良好な微小中空ガラス球状体を得る観点から、酸素濃度は 30 容量%以下であることが好ましい。これは、噴霧造粒過程においてスラリーを液滴化が完了する以前の燃焼を抑制し、液滴化が完了し所定の液滴が形成された後にその液滴が燃焼するように、制御するためである。これにより液滴の粒度分布が細かくかつシャープとなり、結果として中空体の粒子径分布も細かくかつシャープとなり、軽量な中空体を高収率で得られる。

【0053】液滴の第2の生成方法は、スラリーに $1\sim 8\text{MPa}$ の圧力を印加して噴霧し、液滴とする方法である。この圧力が 1MPa 未満では、微小中空ガラス球状体の粒子径が大きくなりすぎ、目標とする粒子径のものが得にくくなる。一方、この圧力が 8MPa を超えると、燃焼が不安定となり失火しやすくなったり、加圧のための設備や動力が過大となるために、工業的に実施するには不都合となる。

【0054】生成した液滴には目的とする組成のガラス調合原料が含有される。この液滴の大きさは、大きすぎると燃焼が不安定となったり、大粒子が生成したり、燃焼や加熱途中で爆裂したりして過剰に微粉となり好ましくない。粉碎された原料粉末からなる造粒物は過剰に小さすぎると得られるガラス組成が均一になりにくくなり、微小中空ガラス球状体の収率が低下するので好ましくない。好ましい液滴の大きさは $0.1\sim 70\mu\text{m}$ の範囲である。

【0055】かかる液滴は、加熱することによりガラス調合原料が溶融されガラス化し、さらにガラス中の発泡成分がガス化し微小中空ガラス球状体が形成される。加熱手段としては、燃焼加熱、電気加熱、誘導加熱等任意のものが使用できる。加熱温度は、ガラス調合原料のガラス化する温度に依存する。具体的には、 $800\sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲である。本発明においては、最も好適な手段として、スラリーの液体成分が可燃性液体であるので、これの燃焼により発熱させてガラスの溶融と発泡を行う。

【0056】形成された微小中空ガラス球状体は、サイクロン、バグフィルター、スクラバーや充填塔を用いた方法など、公知の方法により回収される。

【0057】また、回収粉体中の未発泡品を除去し、発泡品のみを水による浮選分離法により回収できる。より低密度の発泡品を選別する場合には、比重の軽いアルコール等で浮選する方法が有効である。

【0058】浮選工程では、前述の本発明の製造方法において、加熱発泡した微小中空ガラス球状体を、水中に分散し、さらに遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より大きな粒子を分離除去することが、平均粒子密度が 0.7 g/cm^3 より軽量の製品を得るために極めて有効であるとともに生産能力を向上させる。これは微小径になるほど、破孔した中空体の除去が、単に水に混合して静置するのみでは、困難となるためである。すなわち、中空体の破砕片は水に分散しさえすれば、沈降し分離できるが、破孔した中空体では微小径となるほど内部に水が入りにくくなり分離し難くなるためであると考えられる。

【0059】さらに、生成した中空体をあらかじめ減圧脱気した後に水中に分散するか、水中に分散後に減圧脱気して、その後、遠心力により密度が 1.0 g/cm^3 より大きな粒子を分離除去すると、同様の理由により、より完全に破孔した不良中空体を除去できて、製品をより軽量化できる。

【0060】本発明によれば粒子径が微小であり、真球度が高く、かつ高強度で、耐熱性も高い、微小中空アルミノシリケートガラス球状体を得られるが、これは、微粉碎したアルミノシリケートガラス原料をビルドアップする製法であることと、スラリの噴霧によるために、液滴の大きさが揃いやすく1滴の液滴が1個のガラス球を形成し、これが発泡し中空体化することで1個の微小中空ガラス球状体を形成するためと考えられる。また、ほぼ液滴単位で熔融粒子が生成されるのは、液滴となったスラリーが燃焼するときに発生する燃焼ガスにより、液滴相互の合いが防止されるためと考えられる。

【0061】また、軽量な中空体の水浮上品の分離採集時に遠心力をかけることにより、さらに脱気した後に遠心力をかけることで製品中空体の密度を大幅に軽量化できるのは、特に微小径の破孔粒子内に水を進入させるためである。またパーヒドロポリシラザンなどによる表面へのシリカ層の形成はナトリウムの溶出を効果的に防止できる。

【0062】

【実施例】本発明を以下、実施例でさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0063】【例1】火山ガラス質堆積物として鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラス 1.0 kg を灯油 4.0 kg に混合し、さらに花王株式会社のアニオン系界面活性剤であるホモゲノールL1820を 100 g 添加し、スラリーを調製した。このスラリーを媒体攪拌型ミルにより湿式粉碎することで原料スラリーを得た。

【0064】使用した媒体攪拌型ミルは、内容積 1400 cc であり、材質はジルコニア製のものを使用した。ビーズは平均径 0.65 mm のジルコニア製のものを 1120 cc 入れて使用した。運転条件は回転数を 2500 rpm とし、30分間湿式粉碎した。得られた原料

スラリーから微粉碎されたシラスを回収してSEM観察したところ、平均粒子径は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0065】得られた原料スラリーを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い、中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体はバグフィルターにて回収後、水に混合し水浮上品を遠心分離することで水浮上率を測定すると、約20質量%が水面に浮上することを確認した。

【0066】水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は $15.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、 0.68 g/cm^3 であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が、 $1 \leq (\text{長軸方向長}/\text{短軸方向長}) < 1.2$ の範囲内であり、中空体の破損片は全く観察されず、破孔した中空体はほとんど観察されなかった。

【0067】さらに水浮上品の分離にあたって、対象の粉末を、容器内で、 20°C で 0.01 MPa まで減圧し、減圧を維持しつつ水を加えて5質量%のスラリーとなし、その後、再度遠心分離することで水浮上率を測定すると、約85質量%が水面に浮上することを確認した。前述と同様に水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は $16.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0068】また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、 0.62 g/cm^3 であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が $1 \leq (\text{長軸方向長}/\text{短軸方向長}) < 1.2$ の範囲内であり、中空体の破損片と破孔した中空体は全く観察されなかった。

【0069】このサンプルについて10容量%崩壊の強度を耐圧試験装置で測定したところ、圧力付与限界である 100 MPa にて8.5容量%が破壊されており、10容量%崩壊の強度は 100 MPa 以上であった。また、強度式での値は、アルミノシリケートガラスのヤング率 86 GPa を使用して計算すると 770 MPa であり、実際の10容量%崩壊の強度は、強度式より算出される崩壊強度の10%以上であった。

【0070】得られたアルミノシリケートガラス中空体の化学分析値は、質量%で、 $\text{SiO}_2: 73.5\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3: 14.1\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}: 4.3\%$ 、 $\text{K}_2\text{O}: 4.1\%$ 、 $\text{CaO}: 2.0\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3: 2.0\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3: 0.0\%$ であった。また、アルミノシリケートガラス中空体を白金ルツボ中で 600°C で1時間保持した後、平均粒子径および真密度を測定したところ、変化しなかった。

【0071】【例2】鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラス 1.0 kg と $\text{Na}_2\text{SO}_4: 35.5\text{ g}$ を灯油 4.0 kg に混合し、さらに前記のホモゲノールL1820を

100g添加し、スラリを調製した以外は、例1と同様の操作で湿式粉碎することで原料スラリを得た。得られた原料スラリからシラスと Na_2SO_4 の混合粉末を回収してSEM観察したところ、平均粒径0.7 μm であった。

【0072】得られた原料スラリを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い、中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体はバグフィルターにて回収後、水に混合し水浮上物を遠心分離することで水浮上率を測定すると、約30質量%が水面

に浮上することを確認した。

【0073】水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は11.5 μm であった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.63 g/cm^3 であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が $1 \leq$ （長軸方向長/短軸方向長） < 1.2 の範囲内であり、中空体の破損片は全く観察されず、破孔した中空体はほとんど観察され

なかった。

【0074】さらに水浮上物の分離にあたって、対象の粉末を、容器内で、20℃で0.01MPaまで減圧し、減圧を維持しつつ水を加えてスラリとなし、その後、再度遠心分離することで水浮上率を測定すると、約90質量%が水面に浮上することを確認した。

【0075】例1と同様に水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は13.2 μm であった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.59 g/cm^3 であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が $1 \leq$ （長軸方向長/短軸方向長） < 1.2 の範囲内であり、中空体の破損片と破孔した中空体は全く観察されなかった。

【0076】ついで、得られた微小中空ガラス球状体を100g分取して、内容積5リットルのポット型ミキサーで攪拌しつつ、キシレンで20%に希釈したパーヒドロポリシラザン溶液をスプレーで微小中空ガラス球状体に均一にかかるように60gを噴霧した。これをフラッシュドライヤーにより200℃の熱風中にて乾燥させた。次いで、乾燥した微小中空ガラス球状体を磁器容器に薄く散布し、小型の電気炉にて450℃で1時間焼成した。

【0077】本表面処理品5gを500gの100℃の純水中にフッ素樹脂容器を用いて24時間浸漬し、ナトリウムの溶出量を原子吸光度法により測定したところ、溶出量は1.1mgであった。一方、比較として、本表面処理を施さないままで同様に操作し、ナトリウムの溶出量を測定したところ、溶出量は58mgであり、パーヒドロポリシラザンによるナトリウムの溶出抑制効果が実証された。

【0078】得られたアルミノシリケートガラス中空体の化学分析値は、質量%で、 SiO_2 :72.5%、 Al_2O_3 :13.9%、 Na_2O :5.6%、 K_2O :4.1%、 CaO :2.0%、 Fe_2O_3 :1.9%、 B_2O_3 :0.0%であった。また、アルミノシリケートガラス中空体を白金ルツボ中で600℃で1時間保持した後、平均粒子径および真密度を測定したところ、変化しなかった。

【0079】[例3] 鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラス1.0kgと Li_2CO_3 33.5gを灯油4.0kgに混合し、さらに前記のホモゲノールL1820を100g添加し、スラリを調製した以外は、例1と同様の操作で湿式粉碎することで原料スラリを得た。得られた原料スラリからシラスと Li_2CO_3 の混合粉末を回収してSEM観察したところ、平均粒径0.6 μm であった。

【0080】得られた原料スラリを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い、中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体はバグフィルターにて回収後、水に混合し水浮上物を遠心分離することで水浮上率を測定すると、約35質量%が水面に浮上することを確認した。

【0081】水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は15.3 μm であった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.51 g/cm^3 であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が $1 \leq$ （長軸方向長/短軸方向長） < 1.2 の範囲内であり、中空体の破損片は全く観察されず、破孔した中空体はほとんど観察され

なかった。

【0082】さらに水浮上物の分離にあたって、対象の粉末を、容器内で、20℃で0.01MPaまで減圧し、減圧を維持しつつ水を加えてスラリとなし、その後、再度遠心分離することで水浮上率を測定すると、約95質量%が水面に浮上することを確認した。前述と同様に水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は17.0 μm であった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.49 g/cm^3 であった。

【0083】SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が $1 \leq$ （長軸方向長/短軸方向長） < 1.2 の範囲内であり、中空体の破損片と破孔した中空体は全く観察されなかった。このサンプルについて10容量%崩壊の強度を測定したところ、50MPaであった。また、強度式での値は、例1と同様に計算すると330MPaであり、実際の10容量%崩壊の強度は、強度式より算出される崩壊強度の15%以上であった。

【0084】得られたアルミノシリケートガラス中空体

の化学分析値は、質量%で、 SiO_2 : 72.5%、 Al_2O_3 : 13.9%、 Na_2O : 4.3%、 K_2O : 4.1%、 Li_2O : 1.3%、 CaO : 2.0%、 Fe_2O_3 : 1.9%、 B_2O_3 : 0.0%であった。また、アルミノシリケートガラス中空体を白金ルツボ中で600℃で1時間保持した後、平均粒子径および真密度を測定したところ、変化しなかった。

【0085】〔例4（比較例）〕鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラスを、ホソカワミクロン社の分級機能を内蔵した衝撃式微粉碎機であるACMパルペライザーを用いて、平均粒子径12μmに乾式粉碎した。本粉碎粉末100質量部を、硫酸アルミニウム0.05mol/Lの水溶液160質量部（粉末に対する硫酸アルミニウムの割合: 約3.5質量部）に添加し、室温下でかき混ぜながら、さらに1mol/Lの炭酸水素アンモニウム水溶液を2時間にわたって滴下し、硫酸アルミニウムの全量が加水分解する当量となるまで加えた。滴下終了2時間後、被覆処理された固形物をろ取したのち、水洗し、105℃に設定したの静置式の恒温乾燥内に薄く散布し5時間乾燥した。

【0086】ついで、本粉末を120℃で乾燥した後、LPGガスバーナーで形成される火炎中に、凝集を防止するために加圧した空気で攪拌しつつ投入した。熔融、発泡した粉体をバグフィルターにて回収後、水に混合し水浮上品を静置して回収した。

【0087】回収した粉体について、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は16.8μmであった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.98g/cm³であった。SEM観察による粒子形状の確認では、半数以上の粒子の長軸方向長/短軸方向長が1.2以上であり、半数以上が単一発泡球ではなく複数の大小の発泡球が集合した形状であった。

【0088】つぎに例1と同様に減圧脱気後に水を混合してスラリーとなし遠心分離した。レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は18.2μmであった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.85g/cm³であった。SEM観察による粒子形状の確認では、半数以上の粒子の長軸方向長/短軸方向長が1.2以上であり、半数以上が単一発泡球ではなく複数の大小の発泡球が集合した形状であった。

【0089】〔例5（比較例）〕二酸化ケイ素490g、炭酸ナトリウム90g、炭化カルシウム123g、ホウ酸187g、酸化亜鉛8g、酸化アルミニウム4g、第二リン酸カルシウム29g、炭酸リチウム19g、炭酸カリウム11g、硫酸ナトリウム9gを灯油4000g中に混合した後、さらに前記のホモゲノールL1820を100g添加し、媒体攪拌型ミルを使用して例1と同様の操作で湿式粉碎することでガラス調合原料

のスラリーを得た。得られたガラス調合原料のスラリーからガラス調合原料を回収してSEM観察したところ、平均粒子径は0.5μmであった。

【0090】得られたガラス調合原料のスラリーを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体は、バグフィルターにて回収後水に混合し、水浮上品を遠心分離することで水浮上率を測定すると、40質量%が水面に浮上することを確認した。

【0091】水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ15μmであり、SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が、1≤（長軸方向長/短軸方向長）<1.2の範囲であった。また、乾式自動密度計にて測定した水浮上品の真密度は0.54g/cm³であった。

【0092】得られた中空ガラス球状体の化学分析値は、質量%で、 SiO_2 : 64.2%、 Al_2O_3 : 0.5%、 Na_2O : 5.3%、 K_2O : 0.8%、 Li_2O : 0.8%、 CaO : 15.7%、 B_2O_3 : 11.7%、 ZnO : 1.0%であった。

【0093】また、中空ガラス球状体を白金ルツボ中で600℃で1時間保持した後、平均粒子径および真密度を測定したところ、平均粒子径は29μm、真密度は0.91g/cm³であり、耐熱性が悪く、粒子同士が融着していること、さらに中空部分が一部崩壊されたことが確認された。

【0094】〔例6〕4A型ゼオライト0.75kgと Na_2SO_4 20.3gを灯油1.34kgに混合し、さらに花王株式会社製アニオン系界面活性剤ホモゲノールL1820を77.0g添加し、スラリーを調製した。このスラリーを、湿式粉碎時間が2時間であること以外は例1と同一の条件で、媒体攪拌型ミルにより湿式粉碎することで原料スラリーを得た。得られた原料スラリーから4A型ゼオライトと Na_2SO_4 の混合粉末を回収し、SEM観察したところ、平均粒径1.1μmであった。

【0095】得られた原料スラリーを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い、中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体はバグフィルターを用いて乾式捕集した。

【0096】乾式捕集した中空ガラス球状体を、レーザー散乱式粒度測定装置にて平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は12.6μmであった。また、乾式自動密度計にて真密度を測定したところ、0.73g/cm³であった。SEM観察による粒子形状の確認では、実質的にすべての粒子が、1≤（長軸方向長/短軸方向長）<1.2の範囲内であり、中空体の破損片は全く観察されず、破孔した中空体はほとんど観察されなかった。

【0097】このサンプルについて10容量%崩壊の強

度を耐圧試験装置で測定したところ、圧力付与限界である100MPaで3.2容量%が破壊されており、実質的に10容量%崩壊の強度は100MPa以上であった。また、強度式での値は、例1と同様に計算すると990MPaであり、実際の10容量%崩壊の強度は、強度式より算出される崩壊強度の10%以上であった。

【0098】ついで、乾式捕集した中空ガラス球状体を100g分取して、内容積5リットルのポット型ミキサーで攪拌しつつ、キシレンで20%に希釈したパーヒドロポリシラザン溶液をスプレーで微小中空ガラス球状体に均一にかかるように60gを噴霧した。これをフラッシュドライヤーにより200℃の熱風中にて乾燥させた。次いで、乾燥した微小中空ガラス球状体を磁器容器に薄く散布し、小型の電気炉にて450℃で1時間焼成した。

【0099】本表面処理品5gを500gの100℃の純水中にフッ素樹脂容器を用いて24時間浸漬し、ナトリウムの溶出量を原子吸光度法により測定したところ、溶出量は3.6mgであった。一方、比較として、本表*

*面処理を施さないままで同様に操作し、ナトリウムの溶出量を測定したところ、溶出量は235mgであり、パーヒドロポリシラザンによるナトリウムの溶出抑制効果を実証された。得られたアルミノシリケートガラス中空体の化学分析値は、質量%で、SiO₂:45.7%、Al₂O₃:34.8%、Na₂O:19.5%、B₂O₃:0.0%であった。また、アルミノシリケートガラス中空体を白金ルツボ中で600℃で1時間保持した後、平均粒子径および真密度を測定したところ、変化しなかった。

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、粒子径が微小で真球度が高く、低密度で高強度、かつ従来のホウケイ酸ガラス系の微小中空ガラス球状体と比較して耐熱性の高い微小中空ガラス球状体が得られ、また従来のシラス原料から得られる微小中空ガラス中空体の製法と比較してもこれらの微小中空アルミノシリケートガラス中空体を効率よく工業的に製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 正治
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA14 BB06 CC01 CC08 DA05
DA06 DA07 DB03 DB04 DB05
DC01 DC02 DD01 DE01 DF01
EA01 EA02 EA03 EA04 EA10
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01
EC02 EC03 EC04 ED01 ED02
ED03 ED04 EE01 EE02 EE03
EE04 EF01 EF02 EF03 EF04
EG01 EG02 EG03 EG04 FA01
FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM15 NN32 NN33
NN34
4G075 AA27 BB08 BB10 BD15 BD16
CA02 CA03 CA57 CA65 DA13
EA05 FA14 FB06

English Translation-in-part of
Japanese Unexamined Patent Publication No. 037645/2002

[Title of the Invention]

Fine hollow aluminosilicate glass ball and its manufacturing
method

[Claim 1] A hollow aluminosilicate glass micro-sphere characterized in that an average particle diameter of a volume reference is 1-20 micrometers, an average particle density is 0.20-1.50g/cm³, a range of sphericity is $1 \leq$ (major axis direction length/minor axis direction length) < 1.2, its composition by weight is 30 to 85% of SiO₂, 6 to 45% of Al₂O₃, 0 to 30% of an alkali metal oxide, 0 to 30% of an alkali earth metal oxide and 0 to 1% of B₂O₃, and strength of 10% collapse by volume is not less than 10% of theoretical strength given by formula $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$ in which E represents Young's modulus (a unit: GPa) of a glass constituting the glass hollow micro-body, t represents thickness (a unit: mm) of husk of the glass hollow body, and a represents centrum radii (a unit: mm) of the glass hollow micro-sphere.

[Claim 3] The hollow aluminosilicate glass micro-sphere according to claim 1 or 2, wherein a silica membrane is formed on the surface.

[Claim 4] A method for manufacturing a hollow aluminosilicate glass micro-sphere, the method comprising steps of preparing raw material slurry having an average particle diameter of 2 micrometers or less by wet-grinding a glass blending material, making the slurry a drop including the glass blending material, and vitrifying the drop by heating, and wherein the hollow aluminosilicate glass micro-sphere is

characterized in that an average particle diameter of a volume reference is 1-20 micrometers, an average particle density is 0.20-1.50g/cm³, a range of sphericity is $1 \leq (\text{major axis direction length} / \text{minor axis direction length}) < 1.2$, its composition by weight is 30 to 85% of SiO₂, 6 to 45% of Al₂O₃, 0 to 30% of an alkali metal oxide, 0 to 30% of an alkali earth metal oxide and 0 to 1% of B₂O₃, and strength of 10% collapse by volume is not less than 10% of theoretical strength given by formula $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$ in which E represents Young's modulus (a unit: GPa) of a glass constituting the glass hollow micro-body, t represents thickness (a unit: mm) of husk of the glass hollow body, and a represents centrum radii (a unit: mm) of the glass hollow micro-sphere.

[Claim 5]

The method for manufacturing the hollow aluminosilicate glass micro-sphere according to claim 4, adding an inorganic substance which generates a steam, carbon dioxide gas, or a sulfur oxides or nitrogen-oxides gas by heating in the glass blending material.

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a hollow aluminosilicate glass micro-sphere and a method for manufacturing the same.

[0002]

[Background of the Invention] A hollow aluminosilicate glass micro-sphere is generally called a glass micro-balloon (hollow body), as compared with other fillers, its specific gravity is light and it has heat resistance, pressure resistance, and impact resistance, and if it is used as filler, physical properties such as dimensional stability of packing

and moldability can be improved. For the above reason, it is used for various uses for obtaining weight saving such as resin molded articles, such as cars, portable electronic apparatuses, and domestic electrical products, putty, sealing materials, buoyancy materials for marine vessels, synthetic woods, reinforced cement outside wall materials, lightweight outside wall boards and artificial marbles.

[0003] The material is also expected to develop various uses such as sound insulators, sound-absorbing materials, thermal insulators, insulation materials, and materials for lower dielectric constant. In particular, as a use expected to spread by micrifying, it is, for example, thermal insulation coatings for thermal insulation use, and use for wire covering materials or substrates for use for lower dielectric constant. It can be used also for uses such as watergels, papier-crays, rubbers, and coatings. Thus, although the hollow glass micro-sphere is widely used, the more superior hollow glass micro-sphere has been required strongly in recent years.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of the present invention is to provide a hollow aluminosilicate glass micro-sphere efficiently by using nature or synthetic and cheap raw materials, which solves the problems of production process and product quality in the conventional technology, wherein the particle has micro-diameters, high sphericity, low density, and high strength, and excellent in heat resistance as compared with the conventional hollow glass micro-spheres, such as the borosilicate glass system.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The present invention provides a hollow aluminosilicate glass micro-sphere characterized in that an average particle diameter of a volume reference is 1-20 micrometers, an average particle density is 0.20-1.50g/cm³, a range of sphericity is $1 \leq (\text{major axis direction length}/\text{minor axis direction length}) < 1.2$, its composition by weight is 30 to 85% of SiO₂, 6 to 45% of Al₂O₃, 0 to 30% of an alkali metal oxide, 0 to 30% of an alkali earth metal oxide and 0 to 1% of B₂O₃, and strength of 10% collapse by volume is not less than 10% of theoretical strength given by formula $16.7 \times E \times (t/2a)^{2.5}$.

[0015] E represents Young's modulus (a unit: GPa) of a glass constituting the glass hollow micro-body, t represents thickness (a unit: mm) of husk of the glass hollow body, and a represents centrum radii (a unit: mm) of the glass hollow micro-sphere.

[0016] The present invention also provides a method for manufacturing the above-mentioned hollow aluminosilicate glass micro-sphere, the method comprising steps of preparing raw material slurry having an average particle diameter of 2 micrometers or less by wet-grinding a glass blending material, making the slurry a drop including the glass blending material, and vitrifying the drop by heating and obtaining a hollow glass micro-sphere.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The hollow aluminosilicate glass micro-sphere of the present invention has such micro-diameters, low density, high sphericity and high strength as particles. First, particle diameter is 1-20 micrometers as an average particle diameter of a volume reference. Preferably, it is 3-15 micrometers. The average

particle diameter of a volume reference can be measured by the laser dispersion type particle-size-measuring devices (for example, Micro-track HRA model 9320-X100 available from Nikkiso Co., Ltd. employed in Example).

[0018] If the average particle diameter exceeds 20 micrometers, it can not be settled into the predetermined thickness when used as the interlayer insulation layer material for multilayer substrates and the filler for resist materials, thereby the risk such as short circuit of conduction part rises. If less than 1 micrometer, the average particle density does not reach less than 1.50 g/cm^3 , the expected function does not appear.

[0019] Next, particle density is $0.20\text{-}1.50\text{g/cm}^3$. Preferably, it is $0.20\text{-}0.70\text{g/cm}^3$. This particle density can be measured by the dry-type automatic densimeters of a gaseous helium substitution type (for example, AKYU pick 1330 available from Shimadzu Corp. employed in Example). If the particle density is less than 0.20 g/cm^3 , collapse strength is weak for practical use, and if exceeding 1.50 g/cm^3 , it can not give sufficient weight saving effect, thermal insulation effect, effect of lower dielectric constant, soundproof effect, etc.

[0020] Next, with respect to a shape, the hollow body of the present invention is formed from a single foaming sphere with substantial spheric shape. In observation by viewing a photograph of a scanning electron microscope (hereinafter SEM), surface property is smooth and the hollow body having broken porus is hardly seen. The sphericity is a range of $1 \leq (\text{major axis direction length} / \text{minor axis direction length}) < 1.2$ when expressed as an aspect ratio of (major axis direction length / minor direction length). If (major axis direction length /

minor axis direction length) being ≥ 1.2 , the desired strength is not obtained, and dimensional stability is not maintained when used as composite materials, such as a molding compound.

[0025] The hollow glass micro-sphere of the present invention comprises aluminosilicate glass as the glass composition. The composition of the hollow glass micro-sphere by weight is 30 to 85% of SiO_2 , 6 to 45% of Al_2O_3 , 0 to 30% of an alkali metal oxide, 0 to 30% of an alkali earth metal oxide and 0 to 1% of B_2O_3 . If less than 30% of SiO_2 , chemical durability of glass deteriorates. On the other hand, if exceeding 85% of SiO_2 , the viscosity of glass is high, thereby it requires high quantity of heat when foaming. Thus, it is not suitable respectively.

[0035] Such the hollow aluminosilicate glass micro-sphere according to the present invention, as compared with the conventional filler, has further improved lightweight property, heat resistance, pressure resistance, and impact resistance. Since there is the physical-properties improvement effect in dimensional stability, moldability, etc., it is suitably used as weight saving use, such as molding compound of cars, portable electronic apparatuses and domestic electrical product, and putty, the sealing materials, buoyancy material for marine vessels, synthetic woods, reinforced cement outside wall materials, lightweight outside wall boards, artificial marbles, etc.

[0036] It is also applicable to the conventional and various uses, such as sound insulators, sound-absorbing materials, thermal insulators, insulation materials, and materials for lower dielectric

constant. In particular, as a use expected to develop wider by micrifying, it can be used as insulation coating materials for thermal insulation use and wire covering materials and substrates for lower dielectric constant use.

[0039] Next, a method for manufacturing the present invention is explained. The glass blending material in the present invention is vitrified with heating, and is preferably nature sediment of volcanic glass or zeolite which decrease their weight by ignition. According to the present invention, it mixes the synthetic or natural raw materials having weight reduction property by ignition and mixture thereof, further preferably the mixture added the inorganic substance which generates gas by heating to give the predetermined composition, basically prepares slurry containing raw material powder having an average particle diameter of 2 micrometers or less by wet-grinding these materials in flammable liquids, such as alcohol, kerosene, gas oil, and a fuel oil, makes the slurry a microscopic drop including the materials by spraying, subsequently vitrifies the drop by heating, and finally makes the hollow glass micro-sphere.

[0040] The method for manufacturing the present invention is explained in detail below. As nature sediment of volcanic glass used as a raw material, natural volcanic glass, such as deposit of volcanic ash and sand, obsidian, perlite, and pitchstone can be used. These are available in Kyushu and Hokkaido, the secondary deposition of volcanic ash and sand available in Yoshida town in Kagoshima prefecture can be used suitably since it is effective in making true density of the obtained hollow glass micro-sphere small.

[0042] Although the natural or synthetic minerals having ignition weight reduction, such as bentonite and allophane can be used, from the viewpoint of yield of hollow-body ratio, physical properties of a product, and availability of cheap material of stable composition, deposit of volcanic ash and sand, obsidian, pearlite, pitchstone and zeolite are preferable. When using these raw materials and manufacturing a hollow glass micro-sphere, it is effective to add further the inorganic substance which generates gas ingredient by heating.

[0043] As a preferable inorganic substance to add, sulfates of alkaline metals such as Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , KNO_3 , Li_2SO_4 , Li_2CO_3 , and LiNO_3 , carbonates, nitrates, sulfates of alkali earth metals such as CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , BaCO_3 and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, the materials generating gas ingredient, such as carbon dioxide, sulfur oxides, and nitrogen oxides by heating carbonate, nitrates, carbides or nitrides of silicon, carbides or nitrides of aluminum etc. are exemplified. The materials generating a steam by heating, which has hydrates of bound water, can be used, and it is chosen according to the necessary quality of the hollow body required.

[0050] Subsequently, this slurry is made into a drop. A glass blending material is contained in this drop. The method for forming the drop is for example, a method for forming a drop by pressure spraying, a method for forming a drop with an ultrasonic wave, a method for forming a drop according to a centrifugal force, and a method for forming a drop with static electricity. The method for

forming a drop by pressure spraying is preferable in respect to productivity. The following two methods are exemplified as the method for forming a drop by pressure spraying.

[0054] In the formed drop, the glass blending material having the composition to be obtained is contained. With respect to size of this drop, if too large, it is not preferable since burning is unstable, a large drop is generated, or it exceedingly becomes powder as exploding during combustion or heating. If the granulated particles consisting of crushed material powders are exceedingly small, it is not preferable since the composition of obtained glass is tend to not homogeneous, and yield ratio of hollow glass micro-spheres deteriorates. The preferred size of the drop is a range of 0.1-70 micrometers.

[0055] By heating, the drop is vitrified as its glass blending material being melted, and further the hollow glass micro-sphere is formed by gasifying the foaming ingredient in glass. As a heating method, combustion heating, electric heating, and induction heating can be used arbitrarily. Heating temperature depends on temperature which the glass blending material vitrifies. Specifically, it is the range of 800-1700°C. In the present invention, since the liquid moiety of the slurry is a flammable liquid, as a most suitable mean, melting of glass and foaming are carried out by heating the liquid and generating heat.

[0060] According to the present invention, a hollow aluminosilicate glass micro-sphere having minute particle diameter, high sphericity, high strength, and high heat resistance is obtained. It is thought that this is because a manufacturing method builds up a

micro-crushed aluminosilicate glass material, size of the drop is tend to uniform by spraying the slurry, one drop is formed from one glass sphere, and one hollow aluminosilicate glass micro-sphere is formed by making the glass sphere foamed. In addition, it is thought that the reason why melting particles are formed as mostly per drop is that the coalescence between drops is prevented by the combustion gas which is generated when the slurry used as a drop burns.

[0100]

[Effect of the Invention] According to the present invention, a hollow glass micro-sphere with its particle size being minute, having high sphericity, low density, high strength, and excellent in heat-resistance as compared with the conventional hollow glass micro-sphere of the borosilicate glass system is obtained. In addition, as it compares with the manufacturing method of the hollow glass hollow micro-body obtained from the conventional material of deposit of volcanic ash and sand, these hollow aluminosilicate glass hollow micro-bodies can be manufactured efficiently in industry.